

# Ni/ZrO<sub>2</sub> 梯度镀层的制备和性能\*

王宏智<sup>1</sup> 姚素薇<sup>1</sup> 张卫国<sup>1</sup> 松村宗顺<sup>2</sup>

(1. 天津大学 2. 奥野制业工业株式会社, 日本)

**摘 要** 采用 Watt 型镀镍溶液, 恒电流电沉积方法制备 Ni/ZrO<sub>2</sub> 梯度镀层. 扫描电镜 (SEM) 测试和 X-射线衍射分析表明, 沿镀层的生长方向, ZrO<sub>2</sub> 的含量由 0 逐渐增加到 21%(体积分数, 下同), 呈梯度分布; Ni 和 ZrO<sub>2</sub> 各自在特定的角度分别出现其衍射特征峰, 互不干扰, 镀层中 ZrO<sub>2</sub> 的含量增高, 衍射强度变强. 断口分析表明, 在梯度镀层的内部, 材料的塑性变形能力大, 韧性最好; 沿镀层生长的方向, 断口中的韧窝特征逐渐减小, 镀层的韧性下降; 在表层的断口中 ZrO<sub>2</sub> 微粒明显增多, 呈团聚状态, 基本上没有韧窝特征, 镀层的韧性最差. Ni/ZrO<sub>2</sub> 梯度镀层的韧性由外至内逐渐增加, 呈梯度分布, 其延展性为复合镀层的 2.5 倍.

**关键词** 复合材料, 功能梯度材料, 电沉积, 复合镀层

**分类号** TG174

**文章编号** 1005-3093(2003)05-0505-05

## Preparation and characterization of Ni/ZrO<sub>2</sub> gradient deposits

WANG Hongzhi<sup>1</sup> YAO Suwei<sup>1\*\*</sup> ZHANG Weiguo<sup>1</sup> Sowjun Matsumura<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, 300072

2. Plating and development department, Okuno Chemical Industries Co. Ltd., Osaka, Japan)

\* Supported by National Natural Science Foundation of China No. 59671058. Manuscript received November 22, 2002; in revised form May 30, 2003.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(022)27401794,

E-mail:gongzhi@public.tpt.tj.cn

**ABSTRACT** By the method of composite electrodeposition, the Ni/ZrO<sub>2</sub> gradient deposit with continuous distribution of ZrO<sub>2</sub> content from 0 to 21% was prepared at a constant current density. X-ray diffraction (XRD) patterns of the gradient deposit show that the Ni and ZrO<sub>2</sub> particle diffraction peaks appear at their own given angles respectively, independent of each other. The intensities of the ZrO<sub>2</sub> diffraction peaks increase with the increase of ZrO<sub>2</sub> content in the deposit. Furthermore, the toughness of graded Ni/ZrO<sub>2</sub> deposit was studied by the impingement test. In the adjacent to the substrate, the material has good plastic deformation, which exhibits a high degree of toughness. With the increase of the deposit thickness, the toughness of the middle zone of the fracture decreases. The outer fracture adjacent to the deposit surface shows that the toughness of the deposit surface is lowest at the surface. Thus, the toughness of graded Ni/ZrO<sub>2</sub> increases gradually from the surface to the matrix, and its malleability is 2.5 times as much as that of the composite coating because of the gradient distribution of toughness.

**KEY WORDS** composite, functionally gradient material, electrochemical deposition, composite coatings

\* 国家自然科学基金资助项目 59671058. 2002 年 11 月 22 日收到初稿; 2003 年 5 月 30 日收到修改稿.  
本文联系人: 姚素薇, 教授, 天津市 300072, 天津大学化工学院

近年来发展起来的热结构复合材料在不同的温度范围表现出一定的高温性能<sup>[1]</sup>。由于材料内部存在明显的界面,在航天航空飞行器的高温条件下产生的热应力将导致材料的破坏。功能梯度材料(Functionally Gradient Material,简称FGM)是一种设计思想与均质材料截然不同的新型材料,其优点是应力突变的界面消失,结合强度高,热膨胀系数和弹性模量连续变化,可有效地缓解应力,显著提高材料的使用寿命<sup>[2~6]</sup>。FGM材料的制备方法主要有相分布技术(PVD和CVD)、粒子排列、等离子喷镀和自蔓延高温合成(SHS)技术等<sup>[7~9]</sup>,都要求高温和高真空等苛刻条件。本文采用复合电沉积法制备Ni/ZrO<sub>2</sub>梯度功能材料,使防热和结构一体化,既耐高温,又有较高的承载能力。

## 1 实验方法

采用Watt镀镍溶液,使其pH值为3.5,温度为50℃,搅拌速度为1200 r/min,电流密度为2 A·dm<sup>-2</sup>。在恒电流施镀实验中逐步将镀液中ZrO<sub>2</sub>微粒(平均粒径为1 μm)的含量由0提高至200 g/L,制备出Ni/ZrO<sub>2</sub>梯度镀层。将复合镀层自不锈钢基体上剥下,按照文献[1]中的方法测量ZrO<sub>2</sub>微粒在镀层中的百分含量。

将Ni/ZrO<sub>2</sub>梯度镀层作冲击断口实验,从镀层与基体界面至镀层表层依次取4部分在Stereoscan200扫描电镜下进行镀层断面和断口形貌观察,并得到背散射电子像。根据断口的形貌特征和分布状态考察镀层韧性<sup>[10]</sup>;用日本理学D/max-RB型X射线衍射仪分析镀层结构。采用虎钳弯曲实验测定镀层的延展性<sup>[11]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 梯度镀层的断面形貌和表面形貌

在Ni/ZrO<sub>2</sub>梯度镀层中,沿镀层生长方向(从右至左),ZrO<sub>2</sub>的含量逐渐增多,呈梯度分布(图1,图2)。在复合电镀的镀液中,微粒的含量高,微粒的悬浮量也高。在适当的搅拌强度下,在单位时间内输送到阴极表面的微粒越多,微粒进入镀层的几率也大。所以,随着镀液中ZrO<sub>2</sub>微粒的增加,沿镀层生长方向,微粒的含量也相应增大。由图3可以看出,梯度镀层表面致密平整,表层中ZrO<sub>2</sub>微粒分布均匀。

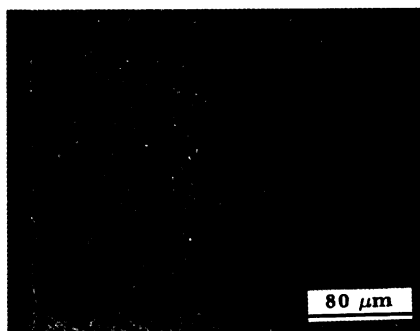


图1 Ni/ZrO<sub>2</sub>梯度镀层断面的背散射电子像  
Fig.1 Section photo of Ni/ZrO<sub>2</sub> gradient deposit (black dot: ZrO<sub>2</sub> particles)

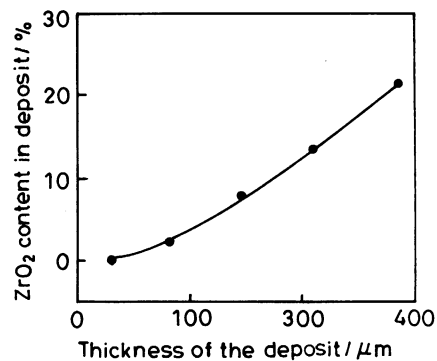


图2 梯度镀层中ZrO<sub>2</sub>含量的相对变化  
Fig.2 Variation of ZrO<sub>2</sub> content in Ni/ZrO<sub>2</sub> gradient deposit

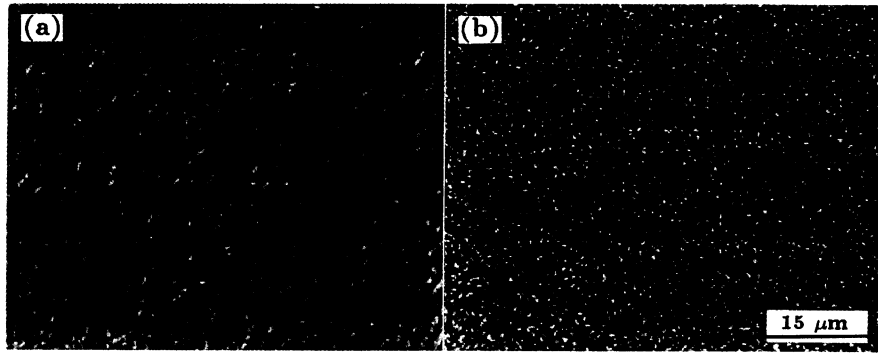


图 3 Ni/ZrO<sub>2</sub> 梯度镀层表面形貌

Fig.3 SEM photos of Ni/ZrO<sub>2</sub> graded deposit (a) secondary electron image, (b) backscattering electron image

## 2.2 Ni/ZrO<sub>2</sub> 梯度镀层的结构

图 4 为 Ni/ZrO<sub>2</sub> 梯度镀层断面中 5 种不同厚度处镀层的 X-射线衍射图谱. 根据 Bragg 方程  $\lambda=2d\sin\theta$  计算晶面间距  $d$ (表 1), 其中  $\lambda$  为入射波的波长,  $\theta$  为入射角<sup>[12]</sup>. 由表 1 可知, 1#~5# 镀层 3 个强峰的晶面间距与纯镍镀层 3 个强峰的晶面间距吻合得很好. 结果表明, 单斜晶型的 ZrO<sub>2</sub> 微粒的掺杂, 并未改变基质金属 Ni 镀层的结构, 梯度镀层的结构依然为面心立方结构.

由纯镍与 ZrO<sub>2</sub> 的 XRD 标准图谱对照可知, 在 Ni/ZrO<sub>2</sub> 梯度镀层中, Ni 和 ZrO<sub>2</sub> 各自在特定的角度出现其衍射特征峰, 互不干扰. 由表 2 可知, 1#~5# 镀层的 XRD 图谱中,

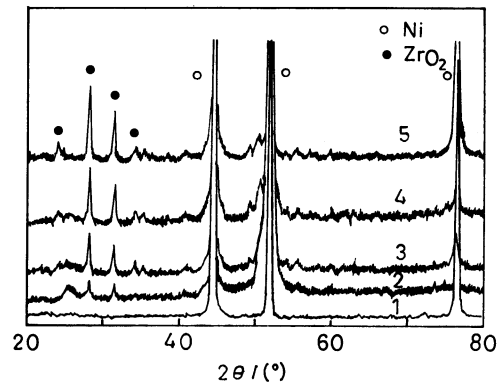


图 4 Ni/ZrO<sub>2</sub> 梯度镀层的 X-射线衍射图谱

Fig.4 XRD patterns of the Ni/ZrO<sub>2</sub> gradient deposit

表 1 Ni 和 1#~5# 镀层的晶面间距

Table 1 Lattice spacing  $d$  of Ni and 1#~5# deposits

$hkl$	Lattice spacing $d(10^{-10}\text{m})$					
	Ni	1#	2#	3#	4#	5#
(111)	2.034	2.0346	2.034	2.037	2.036	2.037
(200)	1.762	1.7620	1.763	1.763	1.764	1.763
(220)	1.246	1.2466	1.247	1.246	1.246	1.248

在  $2\theta$  为  $25.48^\circ$ ,  $28.16^\circ$ ,  $31.42^\circ$  和  $34.30^\circ$  处出现  $ZrO_2$  的衍射特征峰图, 且随着镀层厚度的增加,  $ZrO_2$  含量从无到有, 衍射峰的强度逐渐增强, 即沿镀层厚度增加的方向上, 镀层中  $ZrO_2$  含量逐渐增加, 呈梯度分布, 这与镀层的断面形貌分析结果一致.

表 2 镀层中  $ZrO_2$  各衍射特征峰的强度

Table 2 Intensities of different diffraction peaks for  $ZrO_2$  in XRD patterns of deposits

No.	Thickness of the deposit / $\mu\text{m}$	Intensity		
		$2\theta=28.16^\circ$	$2\theta=31.42^\circ$	$2\theta=34.30^\circ$
1#	29	0	0	0
2#	82	1380	1246	880
3#	146	2240	1673	1213
4#	210	2780	2193	1345
5#	286	3373	2213	1358

### 2.3 梯度镀层的韧性和延展性

在梯度镀层内部有一层预镀的金属镍, 其塑性变形能力大, 形成的韧窝多 (图 5a). 韧窝虽小, 但很深, 因为此时镍中没有夹杂第二相粒子  $-ZrO_2$  微粒, 即无断裂源. 所以, 在梯度镀层内部靠近镀层与基体的界面处, 材料的韧性最好. 随着镀层中  $ZrO_2$  粒子的逐渐增多,  $ZrO_2$  作为第二相粒子在韧窝断裂中起着越来越重要的作用. 在  $ZrO_2$  与金属的界面处, 在外力的作用下产生微孔和裂纹, 裂纹扩展聚集并最终断裂 (图 5b). 此时  $ZrO_2$  含量较少, Ni 含量高, 故断口

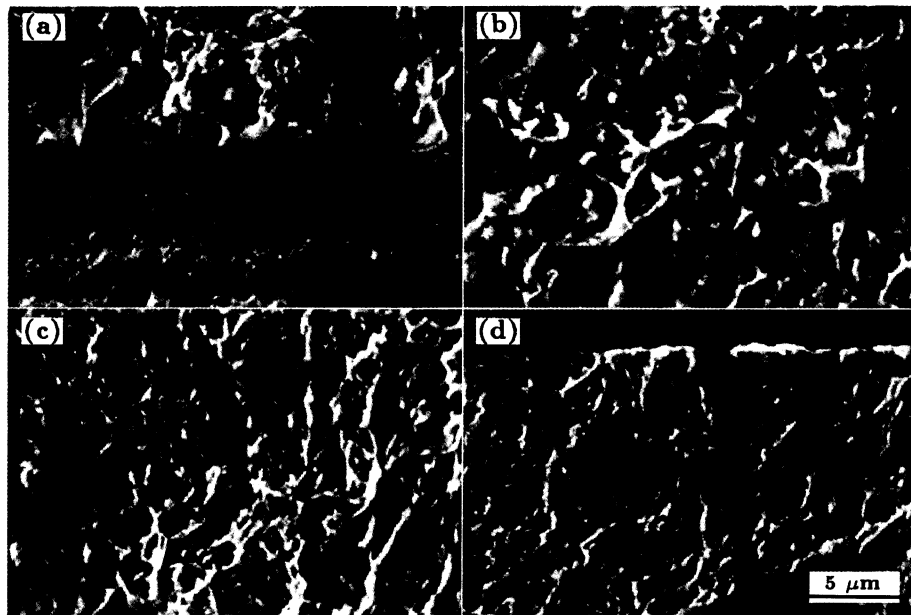


图 5 Ni/ $ZrO_2$  梯度镀层的断口分析

Fig.5 Fracture analysis of graded Ni/ $ZrO_2$  deposit (a) adjacent to the substrate, (b) the middle zone, (c) the middle zone, (d) adjacent to the deposit surface

中韧窝多, 且较深, 镀层韧性好. 韧窝中可以明显看到 ZrO<sub>2</sub> 微粒, ZrO<sub>2</sub> 为断裂源. 随着 ZrO<sub>2</sub> 在镀层中复合量的增加, 断口中韧窝特征减小, 出现少许撕裂棱 (图 5c), 镀层的韧性下降. 当到达镀层表层时, ZrO<sub>2</sub> 含量最高, 断口中 ZrO<sub>2</sub> 微粒明显增多, 且呈团聚状态, 基本无韧窝特征 (图 5d). 因此, 镀层表层韧性最差. 可见, Ni/ZrO<sub>2</sub> 梯度镀层的韧性由外至内逐渐增加, 呈梯度分布.

表 3 表明, Ni/21.3% ZrO<sub>2</sub> 复合镀层延展性最差, 为纯镍镀层的 1/6. Ni/ZrO<sub>2</sub> 梯度镀层的延展性较复合镀层提高 2.5 倍, 这是由于其韧性呈梯度分布的缘故.

表 3 Ni/ZrO<sub>2</sub> 镀层的延展性Table 3 Malleability test of different Ni/ZrO<sub>2</sub> deposits

Sample	Bending time
Ni deposit	12
Ni/21.3%ZrO <sub>2</sub>	2
Ni/0~21.3%ZrO <sub>2</sub> FGM	5

### 3 结 论

逐步提高镀液中 ZrO<sub>2</sub> 含量并控制电沉积工艺条件, 能够制备出 ZrO<sub>2</sub> 的含量 (体积分数) 在 0 与 21% 之间连续变化的 Ni/ZrO<sub>2</sub> 梯度镀层. Ni 和 ZrO<sub>2</sub> 在特定的角度分别出现其衍射特征峰, 互不影响. Ni/ZrO<sub>2</sub> 梯度镀层的韧性由外至内逐渐增加, 呈梯度分布.

### 参 考 文 献

- 1 GUO Hetong(郭鹤桐), ZHANG Sanyuan(张三元), *Composite Coatings(复合镀层)* (Tianjin, Tianjin University Press, 1991) p.53
- 2 M.Koizumi, FGM activities in Japan, *Composites Part B: Engineering*, **28**(1), 1(1997)
- 3 J.Ma, G.E.B.Tan, Processing and Characterization of Metal-Ceramics Functionally Gradient Materials, *Journal of Materials Processing Technology*, **113**(1), 446(2001)
- 4 A.J.Sánchez-Herencia, R.Moreno, J.R.Jurado, Electrical Transport Properties in Zirconia/Alumina Functionally Graded Materials, *Journal of the European Ceramic Society*, **20**(10), 1611(2000)
- 5 A.Moro, Y.Kuroda, K.Kusaka, Development Status of the Reusable High-Performance Engines with Functionally Graded Materials, *Acta Astronautica*, **50**, 427(2002)
- 6 ZHENG Ziqiao(郑子樵), LIANG Shuquan(梁叔全), Development and Prospect of Functionally Gradient Materials, *Materials Science and Engineering(材料科学与工程)*, **10**(1), 1(1992)
- 7 Jeong-Gu Yeo, Yeon-Gil Jung, Sung-Churl Choi, Design and Microstructure of ZrO<sub>2</sub>/SUS316 Functionally Graded Materials by Tape Casting, *Mater.Letters*, **37**, 304(1998)
- 8 L.D.Teng, F.M.Wang, W.C.Li, Thermodynamics and Microstructure of Ti-ZrO<sub>2</sub> Metal-Ceramic Functionally Graded Materials, *Mater.Sci.Eng., A*, **293**, 130(2000)
- 9 Yeon-Gil Jung, Chang-Gi Ha, Jong-Ho Shin, Sung-Kang Hur and Ungyu Paik, Fabrication of Functionally Graded ZrO<sub>2</sub>/NiCrAlY Composites by Plasma Activated Sintering Using Tape Casting and It's Thermal Barrier Property, *Mater.Sci.Eng., A*, **323**, 110(2002)
- 10 CUI Yuexian(崔约贤), WANG Changli(王长利), *Fracture Analysis of Metals(金属断口分析)* (Harbin, Harbin Institute of Technology Press, 1998)
- 11 ZENG Hualiang(曾华梁), WU Zhongda(吴仲达), QIN Yuewen(秦月文), *Electrodeposition Technology Handbook(电镀工艺手册)*(Beijing, China Machine Press (SMP), 1997) p.762
- 12 FAN Xiong(范 雄), *X-ray Diffraction of Metals(金属 X 射线学)* (Beijing, Press of Mechanical Industry, 1989) p.103